

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-154672
 (43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/314
 H01L 21/31

(21)Application number : 09-336294
 (22)Date of filing : 20.11.1997

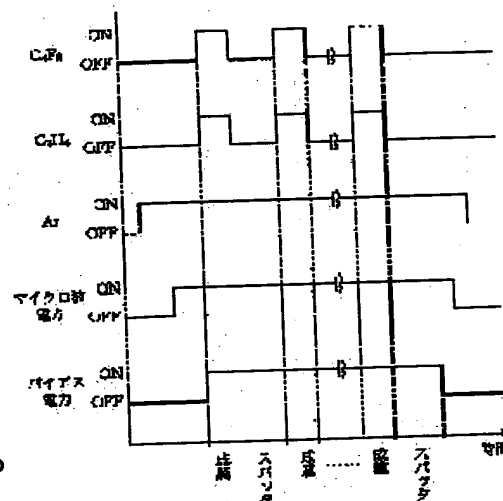
(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD
 (72)Inventor : FUKIAGE NORIAKI

(54) PLASMA PROCESSING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method, which is capable of forming insulating film having rigid coupling and comprising a CF (fluorine added carbon) film, having high thermal stability, e.g. the interlayer insulating film of semiconductor devices.

SOLUTION: A compound gas of C(carbon) and F (fluorine), e.g. C₄F₈ and a hydrogen carbide gas, e.g. C₂H₄ gas are used as film-forming gas. These gases are made into plasma, and a CF film is formed on a semiconductor wafer 10 by active species. Then Ar gas is introduced as a sputtering gas and made into plasma. The CF film formed on the wafer 10 is sputtered by Ar plasma. When film processing and sputtering are performed repeated alternately, the weak coupling present in the CF film is discharged by the sputtering, so that the coupling becomes rigid, the coupling becomes hard to be broken under high temperature, and the thermal stability is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3429171

[Date of registration]

16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-154672

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月8日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 L 21/314
21/31

識別記号

F I

H 0 1 L 21/314
21/31

A
C

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-336294

(22) 出願日

平成9年(1997)11月20日

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社
東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72) 発明者

吹上 紀明
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内

(74) 代理人

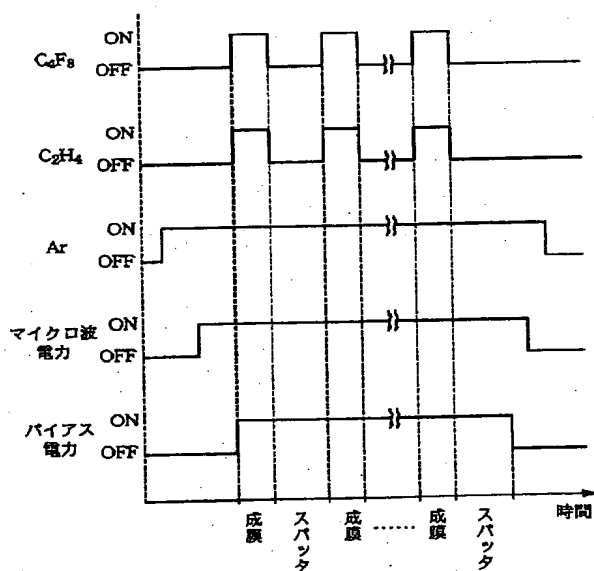
弁理士 井上 俊夫

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理方法

(57) 【要約】

【課題】 CF膜を半導体デバイスの層間絶縁膜として用いようとする、タングステンの配線を形成するときに例えば400℃～450℃付近にまでCF膜が加熱され、このときにF系のガスがCF膜から抜け、配線の腐食や膜減りに伴う種々の不都合が生じるので、これを抑えるために熱安定性を高めること。

【解決手段】 CとFの化合物ガス例えばC₄F₈ガスと、炭化水素ガス例えばC₂H₄ガスとを成膜ガスとして用い、これらガスをプラズマ化して、その活性種により半導体ウエハ10上にCF膜を成膜する。次いでスパッタ用ガスとしてArガスを導入してプラズマ化し、Arのプラズマによりウエハ10に形成されたCF膜をスパッタする。成膜処理とスパッタとを交互に繰り返して行くと、スパッタによりCF膜中に存在する弱い結合が叩き出されるので、結合が強固となり、高温下でも結合が切れにくくなって、熱安定性が向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スパッタ用ガスをプラズマ化して、このプラズマを被処理基板上に形成されたフッ素添加カーボン膜に照射する工程を含むことを特徴とするプラズマ処理方法。

【請求項 2】 炭素とフッ素との化合物ガスを含む成膜ガスを分解し、化学的気相反応により被処理基板上にフッ素添加カーボン膜を成膜する工程と、次いでスパッタ用ガスをプラズマ化して、このプラズマを被処理基板上に形成されたフッ素添加カーボン膜に照射する工程と、を含み、前記成膜工程とスパッタ工程とを交互に繰り返して行うことを特徴とするプラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に用いることのできるフッ素添加カーボン膜の熱安定性を高める方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 n 層目の配線層と $(n+1)$ 番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

【0003】 この層間絶縁膜の代表的なものとして SiO_2 膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ち SiO_2 膜は比誘電率がおよそ 4 であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれている。そのうちの一つとして比誘電率が 3.5 である SiOF 膜の実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜（以下「CF 膜」という）に注目している。

【0004】 そこで本発明者は、電子サイクロトロン共鳴によりプラズマを発生させるプラズマ装置を用い、例えば炭素 (C) 及びフッ素 (F) の化合物ガスと炭化水素ガスとを含むガスを成膜ガスとし、種々のプロセス条件を詰めて、密着性及び硬度の大きい CF 膜の製造の実現化を図った。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら CF 膜にはまだ以下のような課題がある。図 5 はウエハに形成された回路部分の一部であり、11、12 は CF 膜、13、14 は W (タングステン) よりなる導電層、15 は Al (アルミニウム) よりなる導電層、16 は、P、B をドーブした SiO_2 膜、17 は n 形半導体領域である。ところで W 層 13 を形成するときのプロセス温度は

400~450℃であり、このとき CF 膜 11、12 はそのプロセス温度まで加熱される。しかしながら CF 膜は、このような高温に加熱されると一部の C-F 結合が切れて、主として F 系ガスが脱離してしまう。この F 系ガスとしては F、CF、 CF_2 などが挙げられる。

【0006】 このように F 系ガスが脱離すると、次のような問題が起こる。

- a) アルミニウムやタングステンなどの金属配線が腐食する。
- b) 絶縁膜はアルミニウム配線を押え込んでアルミニウムのうねりを防止する機能をも有しているが、脱ガスにより絶縁膜による押え込みが弱まり、この結果アルミニウム配線がうねり、エレクトロマイグレーションと呼ばれる電氣的欠陥が発生しやすくなってしまふ。
- c) 絶縁膜にクラックが入り、配線間の絶縁性が悪くなるし、またその程度が大きいと次段の配線層を形成することができなくなる。
- d) F の抜けが多いと比誘電率が上がる。

【0007】 本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は強固な結合を有し、熱安定性の高い CF 膜よりなる絶縁膜、例えば半導体デバイスの層間絶縁膜を形成することのできる方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 このため本発明は、スパッタ用ガスをプラズマ化して、このプラズマを被処理基板上に形成されたフッ素添加カーボン膜に照射する工程を含むことを特徴とする。また炭素とフッ素との化合物ガスを含む成膜ガスを分解し、化学的気相反応により被処理基板上にフッ素添加カーボン膜を成膜する工程と、次いでスパッタ用ガスをプラズマ化して、このプラズマを被処理基板上に形成されたフッ素添加カーボン膜に照射する工程と、を含み、前記成膜工程とスパッタ工程とを交互に繰り返して行うことを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】 先ず本発明の実施の形態に用いられるプラズマ処理装置の一例を図 1 に示す。この装置は例えばアルミニウム等により形成された真空容器 2 を有しており、この真空容器 2 は上方に位置してプラズマを発生させる筒状の第 1 の真空室 21 と、この下方に連通させて連結され、第 1 の真空室 21 より口径の大きい筒状の第 2 の真空室 22 とからなる。なおこの真空容器 2 は接地されてゼロ電位になっている。

【0010】 この真空容器 2 の上端は開口されて、この部分にマイクロ波を透過する部材例えば石英等の材料で形成された透過窓 23 が気密に設けられており、真空容器 2 内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓 23 の外側には、例えば 2.45 GHz のマイクロ波を発生する高周波電源部 24 に接続された導波管 25 が設けられており、高周波電源部 24 にて発生したマイ

クロ波を例えばTEモードにより導波管25で案内して、またはTEモードにより案内されたマイクロ波を導波管25でTMモードに変換して、透過窓23から第1の真空室21内へ導入し得ようになっている。

【0011】第1の真空室21を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したガスノズル31が設けられると共に、このガスノズル31には図示しないプラズマ生成用ガス源及びスパッタ用ガス源が接続されており、第1の真空室21内の上部にプラズマ生成用ガス或いはスパッタ用ガスをムラなく均等に供給し得ようになっている。

【0012】前記第2の真空室22内には、前記第1の真空室21と対向するように半導体ウエハ（以下「ウエハ」という）10の載置台4が設けられている。この載置台4は表面部に静電チャック41を備えており、この静電チャック41の電極には、ウエハを吸着する直流電源（図示せず）の他、ウエハにイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように高周波電源部42が接続されている。

【0013】一方前記第2の真空室22の上部即ち第1の真空室21と連通している部分にはリング状の成膜ガス供給部5が設けられており、この成膜ガス供給部5は、例えばガス供給管51、52から例えば2種類の成膜ガス、例えばCとFとの化合物ガスであるC₄F₈ガスと炭化水素ガスであるC₂H₄ガスとが供給され、その混合ガスを内周面のガス穴53から真空容器2内に供給するように構成されている。

【0014】前記第1の真空室21を区画する側壁の外周には、これに接近させて磁場形成手段として例えばリング状の主電磁コイル26が配置されると共に、第2の真空室22の下方側にはリング状の補助電磁コイル27が配置されている。また第2の真空室22の底部には例えば真空室22の中心軸に対称な2箇所の位置に各々排気管28が接続されている。

【0015】次に上述の装置を用いて被処理基板であるウエハ10上にCF膜よりなる層間絶縁膜を形成する場合の一連のプロセスについて説明するが、本発明のプロセスはCF膜の成膜処理とスパッタとを交互に繰り返して行うことに特徴がある。先ず真空容器2の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、例えば表面にアルミニウム配線が形成されたウエハ10を図示しないロードロック室から搬入して載置台4上に載置し、静電チャック41によりウエハ10を静電吸着して、図2(a)に示すように当該ウエハ10に対してCF膜の成膜処理を行なう。

【0016】つまりゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管28より内部雰囲気ガスを排気して所定の真空度まで真空引きして真空容器2内を所定のプロセス圧に維持した状態で、ガスノズル31から第1の真空室21内へプラズマ生成用ガス例えばArガスを所定の流量で

導入すると共に、成膜ガス供給部5から第2の真空室22内へ成膜ガスを所定の流量で導入する。そして高周波電源部24から2.45GHz、2700Wの高周波（マイクロ波）を供給し、高周波電源部42により載置台4に13.56MHz、1500Wのバイアス電圧を印加する。

【0017】このようにすると高周波電源部24からのマイクロ波は、導波管25を通過して真空容器2の天井部に至り、ここの透過窓23を透過して第1の真空室21内へ導入される。また真空容器2内には主電磁コイル26及び補助電磁コイル27により第1の真空室21の上部から第2の真空室22の下部に向かう磁場が形成され、例えば第1の真空室21の下部付近にて磁場の強さが875ガウスとなる。こうして磁場とマイクロ波との相互作用により電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。発生したプラズマ流は第1の真空室21より第2の真空室22内に流れ込んで行き、ここに供給されているC₄F₈ガス、C₂H₄ガスを活性化（プラズマ化）して活性種（プラズマ）を形成し、ウエハ10上にCF膜を成膜する。

【0018】こうして成膜処理を行った後、図2(b)に示すようにスパッタ処理を行う。このスパッタ処理は、スパッタ用のガス例えばArガスをプラズマ化してこのプラズマによりウエハ10に形成されたCF膜をスパッタすることにより行われる。つまり載置台4にウエハ10を載置したまま、ガスノズル31からArガスを所定の流量で導入して、マイクロ波電力（高周波電源部24）2700W、バイアス電力（高周波電源部42）1500Wの下、上述の電子サイクロトロン共鳴によりArガスをプラズマ化し、これにより生じたArのプラズマをウエハ10上のCF膜に照射する。

【0019】次いで上述の成膜処理とスパッタ処理とを所定回数繰り返して行い（図2(c)、図2(d)）、例えば最後に成膜処理を行って（図2(e)）、一連のプロセスを終了する。ここで1回の成膜処理は例えば42秒程度であり、1回のスパッタ処理は例えば28秒程度である。こうして1回の成膜処理で1000オングストローム程度のCF膜が形成され、成膜処理全体で例えば2μm程度のCF膜が形成される。なお実際のデバイスを製造する場合には、その後このCF膜に対して所定のパターンでエッチングを行い、溝部に例えばW膜を埋め込んでW配線が形成される。

【0020】ここで一連のプロセスは上述のように成膜処理により終了しても、またスパッタ処理により終了してもよいが、スパッタ処理で終了する場合のシーケンスを図3に示すと、実際のプロセスでは、先ずArガスが導入された後マイクロ波電力が供給され、続いて成膜ガスの導入とバイアス電力の供給が同時に行われて成膜処理が開始される。次いで成膜ガスの導入が停止されて

スパッタ処理が行われ、この後成膜処理とスパッタ処理とが所定回数繰り返される。そしてスパッタ処理を行って一連の処理を終了する時には、先ず成膜ガスの導入を停止した後、バイアス電力の供給を停止し、次いでマイクロ波電力の供給を停止して、最後にArガスの導入を停止する。

【0021】一方最後に成膜処理を行って一連の処理を終了する場合には、成膜ガスの導入とバイアス電力の供給を同時に停止した後、マイクロ波電力の供給を停止して、最後にArガスの導入を停止する。このようにこの一連の処理では、マイクロ波電力とバイアス電力が供給され、かつ成膜ガスとArガスが導入されている期間が成膜処理時となり、成膜ガスの導入を停止している期間即ちマイクロ波電力とバイアス電力が供給され、かつArガスが導入されている期間がスパッタ処理時になる。

【0022】このような方法で形成されたCF膜は強固な結合を有し、後述の実験結果からも分かるように熱安定性が高い、つまり高温になってもF系ガスの抜けが少ない。その理由については次のように考えられる。即ち成膜ガスとしてCF系ガスと炭化水素ガスとを組み合わせると、このCF膜中には、図4

(a)に示すようにC-C結合やC-F結合等が存在すると考えられる。

【0023】ここで本実施の形態のようにCF膜にArのプラズマ(Ar*)によりスパッタを行うと、図2(b)に示すようにCF膜は表面からArのプラズマにより叩かれ、膜厚が減少するが、この際膜中ではCF膜の堆積中に形成された弱い結合例えばC-CF₃結合、C-F結合やCF高分子部分がスパッタにより物理的に叩き切れ、切断されたCF₃やFが膜外に飛散していくという現象が起こっていると考えられる。そしてCF₃やFが切断されたCに別のCが結合して新たなC-C結合ができ、これによりC-C結合が立体構造を作り、この結果CF膜を構成する結合が強固になっていると推察される。

【0024】従って成膜処理とスパッタ処理とを交互に行うと、CF膜は図2(e)に示すように、スパッタ処理により結合が強固となった層を途中に含みながら積層されていくが、このように形成されたCF膜では、膜全体を通して見るとスパッタ処理を行わずに形成されたCF膜に比べて弱い結合が少なくなる。ここでF系ガスの抜けは、高温の熱処理時に熱によってC-C結合やC-F結合が切断されることにより生じたFやCF、C₂F₂、CF₃がガスとなって飛散していくことにより起こるが、予めスパッタにより弱い結合を叩き出しておけば、熱によって切断される結合が少なくなるのでF系ガスの抜けが抑えられる。

【0025】またCF膜は結合が強固な層を何層か途中に含んでいるので、この層では高温下でもC-C結合が切断されにくくなる。従って仮にこの層の下方側で弱い

結合が切断されて脱ガスが生じたとしても、中間部の強固な膜がバリヤとなってF系ガスの通り抜けが阻止される。このようなことから上述のプロセスで形成されたCF膜は、高温の熱処理時においてもF系ガスの脱ガスが防止され、これによりCF膜の熱安定性が向上すると考えられる。

【0026】続いて本発明方法により形成されたCF膜の熱安定性を調べるために行った実験例について説明する。図1に示すプラズマ処理装置を用い、Arガスを150sccm、C₄F₈ガスを40sccm、C₂H₄ガスを30sccm導入して、成膜処理を42秒間行った。このときマイクロ波電力及びバイアス電力は夫々2700W、1500Wとし、プロセス圧力は0.23Paとした。次いでArガスを150sccm導入してプラズマ化し、スパッタ処理を28秒間行った。このときマイクロ波電力及びバイアス電力は夫々2700W、1500Wとした。この成膜処理とスパッタ処理とを20回繰り返し、最後に成膜処理を行って、ウエハ10上に2μm程度のCF膜を成膜した(実施例1)。

【0027】こうして形成されたCF膜について、425℃で2時間アニール処理を行って、アニール処理前後の重量変化を電子天秤により調べた。この重量変化は薄膜の熱安定性の指標であり、この値が小さい程F系ガスの抜けが少なく、熱安定性が高いことを示している。

【0028】また成膜処理の時間を82秒程度、スパッタ処理の時間を28秒程度とし、成膜処理とスパッタ処理との繰り返し回数を10回とした場合(実施例2)と、途中にスパッタ処理を行わずにウエハ10上に2μm程度のCF膜を成膜した場合についても同様に重量変化を測定した(比較例)。実施例2及び比較例は、Arガスや成膜ガスの流量、マイクロ波電力やバイアス電力等の条件は全て実施例1と同じとした。

【0029】この結果CF膜の重量変化は、実施例1では2.55%、実施例2では3.10%であり、比較例では3.62%であった。これによりスパッタ処理を行った場合には、スパッタ処理を行わない場合に比べて重量変化が小さく、F系ガスの抜けが少なくなって熱安定性が大きくなることが認められた。さらに同じ厚さのCF膜を成膜する場合でも、成膜処理とスパッタ処理の繰り返し回数が多くなる程、CF膜の重量変化が小さくなり、熱安定性が大きくなることが確認された。

【0030】以上において成膜ガスとしては、CとFとの化合物ガスとしてはCF₄ガス、C₂F₆ガス、C₃F₈ガス等を用いることができ、CとFのみならずCとFとHを含むガス例えばCHF₃ガス等を用いることもできる。また炭化水素ガスとしてはCH₄ガスやC₂H₂ガス、C₂H₆ガス、C₃H₈ガス、C₄H₈ガス等を用いることができるが、炭化水素ガスの代りに水素ガスを用いるようにしてもよい。

【0031】さらにスパッタ用ガスとしては、Arガス

の他、HeガスやNeガス、Xeガス、H₂ガス、NH₃ガス、CF₄ガス、C₂F₆ガス、C₄F₈ガス等を用いることができる。これらのスパッタ用ガスは単独で用いてもよいし、数種を組み合わせ用いるようにしてもよい。この際上述の実施の形態ではスパッタ用ガスをガスノズル31から導入するようにしたが、成膜ガス供給部5から導入するようにしてもよい。

【0032】また上述の実施の形態では、スパッタ用のガスとしてプラズマ生成用ガスを用いたので図3に示すプロセスシーケンスとしたが、スパッタ用ガスとして例えばHeガス等のプラズマ生成用ガスとは種類の異なるガスを用いる場合には、スパッタ処理を行うときには成膜ガスの導入を停止すると共に、スパッタ用ガスを導入する。

【0033】さらにスパッタ用ガスとして例えばC₄F₈ガス等の成膜ガスと同種類のガスを用いる場合には、スパッタ処理を行うときにはスパッタ用ガスとしては用いない炭化水素ガスを停止する。このようにスパッタ用ガスとして成膜ガスやプラズマ生成用ガスと同種類のガスを用いれば、スパッタ処理を行う際に不要なガスの導入を停止すればよいので操作が容易である。

【0034】さらにまた本発明では、CF膜をプラズマCVDで成膜することに限らず、熱CVDにより成膜するようにしてもよい。またプラズマCVDにより成膜する場合には、プラズマはECRにより生成することに限らず例えばICP(Inductive Coupled Plasma)などと呼ばれている、ドーム状の容器に巻かれたコイルから電界及び磁界を処理ガスに与える方法などによりプラズマを生成する場合や、ヘリコン波やマグネトロンを利用してプラズマを生成する場合、平行平板などと呼ばれている互いに対向する電極間に高周波電力を印加してプラズマを生成する場合にも適用することができる。

【0035】さらに本発明では成膜工程を行わず、スパッタ工程から開始してもよいし、成膜工程とスパッタ工程との繰り返し回数を何回にしてもよい。また一連のプロセスは成膜工程で終了してもスパッタ工程で終了してもよいが、スパッタを行うとCF膜の表面がプラズマにより叩かれて荒れてしまうので、スパッタ工程で終了す

る場合には、この工程の後に別の装置においてCMP工程を行うことが望ましい。

【0036】またCF膜の熱安定性は、TDSスペクトル(Thermal Desorption Spectroscopy)による脱ガス量の測定や熱処理に置ける膜厚の変化、TGA(Thermal Gravimetry Analysis)による重量変化等によっても調べることができる。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、熱的安定性が大きく、F系のガスの脱離が小さいCF膜を得ることができる。従ってこのCF膜を例えば半導体デバイスの層間絶縁膜に使用すれば、金属配線を腐食するおそれがなく、アルミニウム配線のうねりやクラックの発生も防止できる。半導体デバイスの微細化、高速化が要請されている中で、CF膜が比誘電率の小さい有効な絶縁膜として注目されていることから、本発明はCF膜の絶縁膜としての実用化を図る上で有効な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法を実施するためのプラズマ処理装置の一例を示す縦断側面図である。

【図2】本発明方法を説明するための工程図である。

【図3】本発明方法のプロセスシーケンスを示す図である。

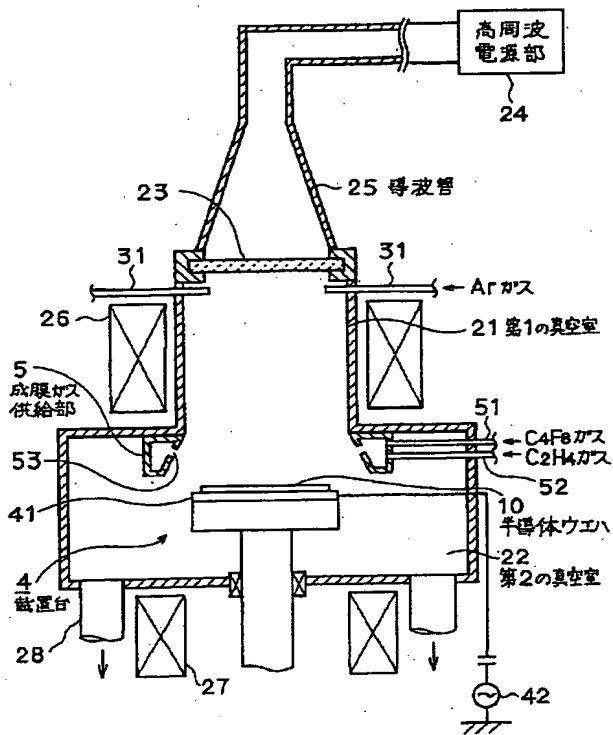
【図4】本発明方法の作用を示す模式図である。

【図5】半導体デバイスの構造の一例を示す構造図である。

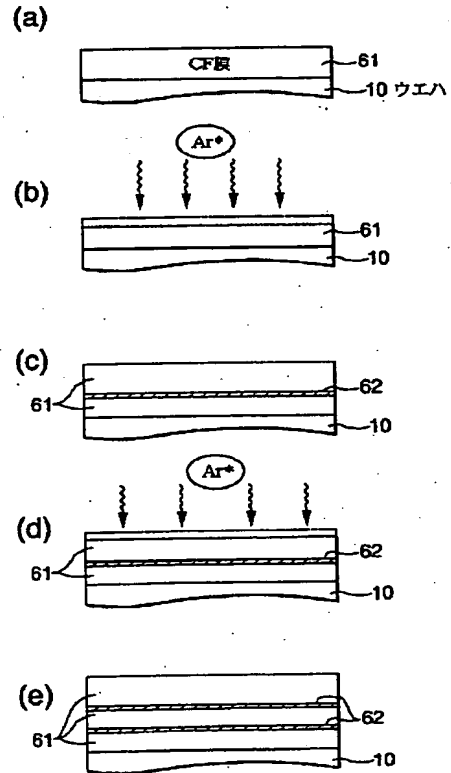
【符号の説明】

10	半導体ウエハ
2	真空容器
21	第1の真空室
22	第2の真空室
24	高周波電源部
25	導波管
26、27	電磁コイル
28	排気管
31	ガスノズル
4	載置台
5	成膜ガス供給部

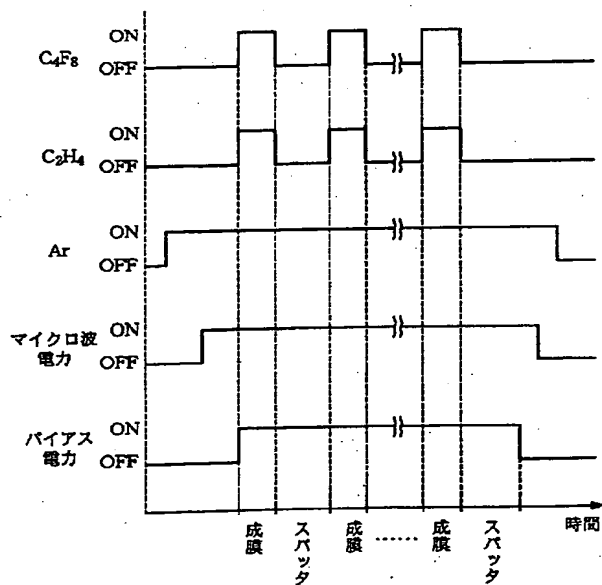
【図1】



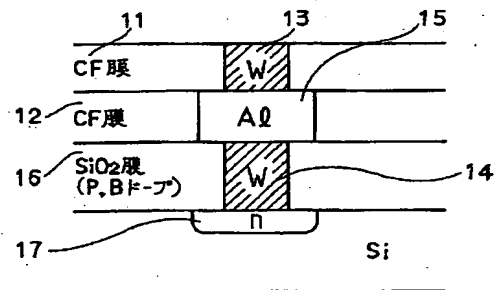
【図2】



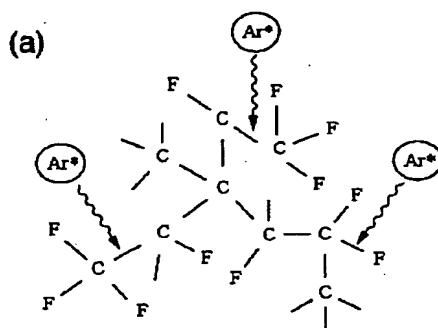
【図3】



【図5】



【図4】



スパッタ

